

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-188778

(43)公開日 平成10年(1998)7月21日

(51)Int.Cl.  
H 01 J 1/30  
G 09 F 9/313  
H 01 J 9/02  
31/12

識別記号

F I  
H 01 J 1/30  
G 09 F 9/313  
H 01 J 9/02  
31/12

F  
Z  
B  
C

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平9-297107

(22)出願日 平成9年(1997)10月29日

(31)優先権主張番号 特願平8-290205

(32)優先日 平8(1996)10月31日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 山野辺 正人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

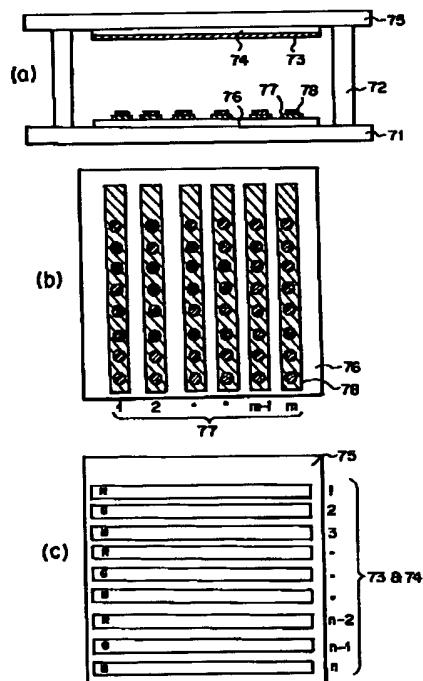
(74)代理人 弁理士 山下 積平

(54)【発明の名称】電子放出素子及び画像表示装置及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】低電圧で駆動でき量産性に優れた電子放出素子及びそれを用いた表示品位に優れたカラーフラットパネル等の表示装置の提供を課題とする。

【解決手段】電子放出素子は、金属微粒子を核として形成された炭素体に酸素を介して、低仕事関数材料によって終端された電子放出体の複数の微粒子を、第1の基体上の第1の電極に部分的に配置し、電子を真空中にひきだすための電圧を印加する第2の電極を有することを特徴とする。また該電子放出素子において、該金属微粒子の金属は、触媒性金属であることを特徴とする。また、該触媒性金属は、Ni, Co, Fe等の鉄族、Pd, Ir, Ptの白金族であることを特徴とする。また、該炭素体は、グラファイトであることを特徴とする。また、該低仕事関数材料は、アルカリ金属または、アルカリ土類金属であることを特徴とする。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の基体上に、金属微粒子を核として形成された炭素体に酸素を介して、低仕事関数材料によって終端された電子放出体の複数の微粒子を、部分的に配置した第1の電極と、電子を真空中にひきだすための電圧を印加する第2の電極とを有することを特徴とする電子放出素子。

【請求項2】 前記電子を真空中にひきだすための電圧を印加する第2の電極が、前記第1の基体上の第1の電極と対向するよう、第2の基体に配設されたことを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項3】 前記電子を真空中にひきだすための電圧を印加する第2の電極が、前記第1の基体上の第1の電極と、電気的に絶縁する支持体上に配設され、かつ更に電子を加速する第3の電極を有することを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項4】 前記金属微粒子の金属は、触媒性金属であることを特徴とする請求項1又は、2、3に記載の電子放出素子。

【請求項5】 前記触媒性金属は、Ni又は、Co, Feの鉄族又は、Pd又は、Ir, Ptの白金族であることを特徴とする請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項6】 前記炭素体は、グラファイトであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の電子放出素子。

【請求項7】 前記低仕事関数材料は、アルカリ金属または、アルカリ土類金属であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の電子放出素子。

【請求項8】 前記アルカリ金属または、アルカリ土類金属は、Cs又は、Ba, Ca, Srであることを特徴とする請求項7に記載の電子放出素子。

【請求項9】 前記電子放出体の微粒子の粒径、および前記金属微粒子の粒径は、3~100nmであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の電子放出素子。

【請求項10】 電子放出素子の製造方法において、(1)基体上に配置された電極上に、有機金属含有液体を塗布した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成するステップと、

(2)前記基体に、炭素を有する材料を導入し、分解し、炭素体を生成するステップと、

(3)前記基体を酸素を有する雰囲気で、加熱あるいは、プラズマを発生し、該炭素体の表面に酸素を終端するステップと、

(4)前記基体に、低仕事関数材料を導入し、金属/炭素からなる微粒子を被覆するステップと、

(5)前記基体を、加熱するステップと、からなるステップを有して製造することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項11】 前記ステップ(1)において、前記有機金属含有液体は、インクジェット法により、液滴として前記基体に付与されることを特徴とする請求項10に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項12】 前記インクジェット法は、ピエゾジェット法又は、バブルジェット法であることを特徴とする請求項11に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項13】 前記ステップ(2)において、前記炭素を有する材料とは、メタン、エタン、プロパンなどC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>で表される飽和炭化水素、又はエチレン、プロピレンなどC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>等の組成式で表される不飽和炭化水素、又はベンゼン等の環状炭化水素であることを特徴とする請求項10乃至12のいずれか1項に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項14】 前記ステップ(3)において、前記酸素を有する雰囲気とは、酸素、酸素と不活性ガス(ヘリウム等)、あるいは/ないし、N<sub>2</sub>の雰囲気であることを特徴とする請求項10乃至13のいずれか1項に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項15】 前記ステップ(5)において、前記加熱温度は、前記炭素を終端した酸素と前記低仕事関数材料とで結合した構造の前記低仕事関数材料のみを残し、未結合の前記低仕事関数材料を蒸発除去する温度以上であることを特徴とする請求項10乃至14のいずれか1項に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項16】 前記第1の基体上の配設されたm本の第1の配線と、前記電子を真空中にひきだすための電圧が印加されるn本の第2の配線とからなり、前記第1の配線と前記第2の配線は、略直交しており、その交点部分に、請求項1乃至9のいずれか1項に記載の電子放出素子を具備することを特徴とする画像表示装置。

【請求項17】 前記電子を真空中にひきだすための電圧が印加される前記n本の第2の配線が、前記第1の基体と対向する前記第2の基体に配設され、かつ蛍光体を有することを特徴とする請求項16に記載の画像表示装置。

【請求項18】 前記真空中に引き出すための電圧が印加される前記n本の第2の電極が、前記m本の第1の電極上の電気的に絶縁された支持体上に配設され、かつ、更に、前記電子を加速するための電圧が印加される蛍光体を有する第3の電極を有することを特徴とする請求項16に記載の画像表示装置。

【請求項19】 表示装置の製造方法において、(1)第1の基体上に第1の配線を形成した後、該第1の配線上に、有機金属含有液体を塗布した後、加熱熱分解し、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成するステップ、

(2)第2の基体上に、第2の配線と蛍光体を形成するステップ、

(3)前記第1の基体と前記第2の基体を、支持棒で支

持して真空容器を形成するステップ、

(4) 前記第1の基体に、炭素を有する材料を導入して分解して炭素体を形成するステップ、

(5) 前記真空容器内を、酸素を有する雰囲気とし、加熱あるいは、プラズマを発生し、前記炭素体の表面に酸素を終端するステップ、

(6) 前記真空容器に、低仕事関数材料を導入し、金属／炭素からなる微粒子を被覆するステップ、

(7) 前記真空容器内を排気しながら、加熱するステップ、

(8) 前記真空容器を封止するステップ、からなることを特徴とする表示装置の製造方法。

【請求項20】 請求項19に記載の表示装置の製造方法において、前記各ステップの順序を、(1)から

(8)までの順序のステップで行うことを特徴とする表示装置の製造方法。

【請求項21】 請求項19に記載の表示装置の製造方法において、前記各ステップの順序を、(1)、

(4), (5), (6), (7), (2), (3)、

(8)の順序のステップで行うことを特徴とする表示装置の製造方法。 20

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子および表示装置及びそれらの製造方法に関し、特に金属微粒子を核として成長させた炭素体を酸素を介して、低仕事関数材料によって終端された電子放出体の微粒子による電子放出素子とその電子放出素子を用いた表示装置、更にこの電子放出素子の製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、電子放出素子として、熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子の2種類が知られている。冷陰極電子放出素子としては電界放出型電子放出素子、金属／絶縁層／金属型電子放出素子、表面伝導型電子放出素子、半導体型電子放出素子等がある。

【0003】半導体型電子放出素子としては、Gorkon等によるp型／n型の半導体に逆バイアスの強電界を印加し、アバランシェ現象を利用し、電子放出した例がある。また、電界放出型の電子放出素子の例としては、C. A. Spindt, "Physical property of thin film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248(1976)の文献等が知られている。

【0004】電界放出型電子放出素子は、上記文献に示されているとおり、基板上の導体上に、3次元的に鏡くとがった形状の先端を持つ電子放出体を配置し、更に、ゲート電極と呼ばれる、電子放出体の先端との間に10<sup>-7</sup> V/cm程度の強電界を発生させることで電子を真空中に引き出す、開口部を有する電極を持つ構造のSpindt型電界放出素子が一般的である。更に、画像表示装置を形成するには、基板に垂直方向の上面に、蛍光体を備え

た陽極を配置する。かかる画像表示装置は、該陽極に電圧を印加し、電子を蛍光体に衝突発光させることで表示を行う。一方、この電界放出型電子放出素子の中には、金属膜を2次元的に、三角形や矩形に加工し、その先端部あるいは、角部分から、基板上に設置された対向電極間の電界によって、基板に平行に電子を放出する構造を有するものもある。これを一般に、横型電界放出型電子放出素子とよぶ。

【0005】これら電界放出型電子放出素子においては、従来、電子放出をおこなうためには、電子放出体の先端を鏡くとがらせ、ここに電界を集中させ、強電界を印加するため、熱、電界に強い高融点の金属材料W、Mo等を電子放出体として用いることが検討されてきたが、この電子放出体の先端部の形状の変形による電子放出電流の時間的変化、即ち、劣化が問題であった。近年、電子放出体として、低仕事関数あるいは負の電子親和力を示すとされるダイヤモンド等を用いることで、電子放出体を鏡くとがらせることなく、低電界で、放出電流をうる提案も発表されつつある。例えば、C. Xie; SID International Symposium Digest Technical paper, pp43(May, 1994)や、米国特許5180951号公報等により発表されている。

【0006】また、米国特許5463271号公報では、50%以上の炭素、好ましくは導電性のダイヤモンドの表面に、電気的に負の状態の、酸素あるいはフッ素により、電気的に正の状態のCs, K, Na, Ba等を化学的に結合して、低仕事関数化することで電子放出特性の改善を図ることが開示されている。

【0007】また、これらの電子放出素子を複数個配列し、蛍光体と組み合わせて、カラーフラットパネルとする試みもおこなわれている。これらのフラットパネルでは、蛍光体の各画素毎に複数の電子放出素子の群を基板上に設置するが、画像信号に応じて、任意の電子放出素子群を選択し、電子放出量を制御し、譜調表示を行なうために、電子放出素子の配列、蛍光体、制御電極の工夫が行なわれてきた。例えば、前述半導体型電子放出素子では、半導体基板に設けられた電子放出素子をマトリクス状に配置して、制御電極と組み合わせ、任意の電子放出素子を選択、電子量を制御した例がある。

【0008】また、前述のSpindt型では、基板上に行方指向配線を設置し、この行方向配線に電子放出素子を接続し、行方向配線と直交する制御電極（前述のゲート電極）を列方向に設け、行方向配線、列方向配線の交点に位置する電子放出素子を選択して電子放出量を制御し、この真空中に引き出された電子を、前記基板と対向配置された蛍光体を有する陽極に、加速、衝突させることで蛍光体を発光させる表示装置を構成している。

【0009】また、前述の低仕事関数あるいは低電子親和力を有するダイヤモンド等を用いたC. Xie の文献や、米国特許544770号公報においては、基板上に行方

向配線、該基板と対向配置した蛍光体を列方向配線として設け、行方向配線と列方向配線の交点にあたる行方向配線に部分的にダイアモンド薄膜を設置し、電子放出素子を選択、制御する表示装置の例が開示されている。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら電界放出素子において、量産性を考慮すると、まずSpin dt型等の電界放出素子においては、電子放出体の先端を鋭くとがらせる3次元的加工を再現性良く行なうことが、問題であった。また、より低電圧で変調を行うためには、ゲート電極の開口部（アーチャー）をサブミクロン程度で加工することが必要となり、超微細な加工であるために、再現性等が問題であった。また、前述の電子放出体として、ダイアモンドを用いた例では、ダイアモンドが、低仕事関数あるいは、負の電子親和力を有するため低電界で電子を放出できるので、前述のユニークな表示パネルの構成が可能であるとされているが、電子放出体となるダイアモンドの形成方法がLaser ablation法等による形成方法であるために大面積化の問題や電子放出体としてのダイアモンドの形状あるいは、密度の制御性、ダイアモンドの表面の物性の制御等種々の問題を有しており、それ故に均一化の問題を生じ、実用化にいたっていないのが現状である。

【0011】本発明は、とりわけ低電圧で駆動でき、均一性が高く、量産性に優れた電子放出素子およびそれを用いた表示品位に優れたカラーフラットパネル等の画像表示装置とそれらの製造方法の提供を目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】以下に、本発明の好ましい態様について説明する。

【0013】本発明の電子放出素子は、金属微粒子を核とする炭素体に酸素を介して、低仕事関数材料が破壊されている電子放出体の複数の微粒子が配置された電極と、前記電子放出体より電子を真空中にひきだすための電圧を印加する電極とを有する電子放出素子である。

【0014】上記電子放出素子の好ましい態様を以下に詳述すると、本発明の電子放出素子は、予め形成された金属微粒子を核として炭素体を形成し、該炭素体に酸素を介して、低仕事関数材料によって、終端された電子放出体の複数の微粒子を、第1の基体上の第1の電極に所望の形態で、部分的に配置し、電子を真空中にひきだすための電圧を印加する第2の電極を備える電子放出素子である。

【0015】また、前記電子を真空中にひきだすための電圧を印加する第2の電極は、前記第1の基体上の第1の電極と対向するように、第2の基体に配設されている。

【0016】また、電子を真空中にひきだすための電圧を印加する第2の電極が、第1の基体上の第1の電極と電気的に絶縁する支持体上に配設され、かつ更に電子を

加速する第3の電極が配設されている。

【0017】好ましくは、該金属微粒子の金属は、前記炭素体の形成の際の触媒性金属であり、Ni又は、Co, Fe等の鉄族又は、Pd又は、Ir, Ptの白金族であり、該炭素体とは、グラファイト（いわゆるHOPG<sup>1)</sup>, PG<sup>2)</sup>, GC<sup>3)</sup>を包含する、HOPGはほぼ完全なグラファイトの結晶構造、PGは結晶粒が200オングストローム程度で結晶構造がやや乱れたもの、GCは結晶粒が20オングストローム程度になり結晶構造の乱れがさらに大きくなったものを指す。ここでHOPG<sup>1)</sup>はHigh Oriented Pyrolytic Graphite、PG<sup>2)</sup>はPyrolytic Graphite熱分解炭素、GC<sup>3)</sup>はGlassy Carbon無定形炭素を示す。）、非晶質カーボン（アモルファスカーボン及び、アモルファスカーボンと前記グラファイト）の微結晶の混合物を指す）であり、該低仕事関数材料とは、K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba等のアルカリ金属または、アルカリ土類金属である。

【0018】また、該第1の電極材料と金属微粒子の金属材料は異なることが好ましく、また、第1の電極と金属微粒子間には電流制限抵抗となる抵抗体が設けられることが好ましい。

【0019】該電子放出体の微粒子の粒径は金属微粒子の粒径に依存するが、金属微粒子の粒径は、3～100nmであり、金属微粒子密度は10<sup>9</sup>～10<sup>12</sup>個/cm<sup>2</sup>、また金属微粒子間距離は、金属微粒子の粒径以上であることが好ましい。この金属微粒子の粒径、密度、材料の設定は適宜設定される。また、炭素体は、数原子層以下とされるのが好ましい。

【0020】該低仕事関数材料は、数原子層以下が好ましくは用いられ、さらに、好ましくは、1原子層以下である。

【0021】本発明の電子放出素子によれば、金属微粒子を核として形成された炭素体に酸素を介して、低仕事関数材料によって、終端された電子放出体の微粒子を、基体上の電極に、所望の形態で、部分的に配置したので、安定で低仕事関数を有する微粒子が電子放出体と機能するために、低電界で電子放出が可能となり、それと対向するように、電子を真空中にひきだすための電圧を印加する電極を配設した構成でも、低電圧で駆動可能となる。さらに、該金属微粒子の金属は、炭素体を形成する際の触媒性金属である、Ni, Co, Fe等の鉄族、Pd, Ir, Ptの白金族であるために、金属微粒子を核として、低温で、安定な炭素体であるグラファイトを成長できる。

【0022】また、第1の電極材料と該金属微粒子の金属材料と異なる材料を用いることで、該金属微粒子を形成した領域に選択的に炭素体が形成される。

【0023】該炭素体と酸素を介して該低仕事関数材料であるK, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba等のアルカリ金属または、アルカリ土類金属と結合を形成しているの

で、安定な低仕事関数電子放出体が、提供できる。

【0024】次に、本発明の電子放出素子の製造方法の好ましい態様は、具体的に次の工程からなる

(1) 基体上に配置された電極上に、有機金属含有液体を塗布した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し(焼成ともいう)、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を前記電極上に形成する工程。

【0025】(2) 該基体に、炭素を有する材料を導入し、これを熱等によって、分解して、前記金属微粒子に炭素体を形成する工程。

【0026】(3) 該基体を酸素を有する雰囲気で、加熱あるいは、プラズマを発生し、該炭素体の表面に酸素を終端する工程。

【0027】(4) 該基体に、低仕事関数材料を導入し、金属及び炭素からなる微粒子を低仕事関数材料で被覆する工程。

【0028】(5) 該基体を、加熱する工程。

【0029】上記工程(1)において、有機金属含有液体の基体への付与方法は、スピナーラー塗布法やインクジェット法がもちいられるが、微小な液滴を効率よく、精度よく制御できる点ではインクジェット方式が好ましく、インクジェット法により、液滴として基体に付与することで所望のパターンを形成することができる。

【0030】金属微粒子の密度、粒径、粒子間距離は、有機金属含有液体の金属成分の濃度、液滴形状、加熱分解工程の温度等の制御によって、制御される。更には、金属微粒子形成後、真空中加熱や、水素雰囲気中の加熱によって、該金属微粒子を凝視し、更に、大きな微粒子を形成することも可能である。

【0031】上記ステップ(2)において、炭素を有する材料とは、メタン、エタン、プロパンなど $C_nH_{2n+2}$ で表される飽和炭化水素、エチレン、プロピレンなど $nH_{2n}$ 等の組成式で表される不飽和炭化水素があげられ、このほかにも、ベンゼン等の環状炭化水素等もあげられる。適宜、希釈ガスを用いても良い。希釈ガスとしては、水素ガスないしフッ素含有ガス等、あるいはヘリウム等の不活性ガスである。

【0032】また、熱とは、基体(前述の第1の基体)を加熱する為の熱であって、この加熱の際に、第1の電極と第2の電極間に電圧を印加しても良い。

【0033】また、上記ステップ(3)において、酸素を有する雰囲気とは、酸素あるいは酸素と不活性ガス(ヘリウム等)、酸素と $N_2$ の混合ガスの適当な分圧下の雰囲気をさす。減圧下あるいは大気圧下であっても良い。加熱温度、酸素分圧は、ステップ(2)で形成した炭素体が、酸素によって、燃焼せず、炭素体と酸素が終端結合されるよう選択される。

【0034】更に、上記ステップ(5)において、加熱温度は、炭素を終端した酸素と結合した低仕事関数材料のみを残し、未結合の低仕事関数材料を蒸発除去する温

度が選択される。

【0035】また、この際に、第1の電極と第2の電極間に電圧を印加して電気的エネルギーと加熱による熱を併用しても良い。

【0036】本発明の電子放出素子の製造方法によれば、基体上に配置された電極上に、有機金属含有液体を塗布した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し(焼成ともいう)、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成するので、低温で、有機金属含有液体を熱分解し、金属微粒子を形成でき、かつ、該金属微粒子密度は、有機金属含有液体の金属成分の濃度によって制御され、金属微粒子の粒径は、金属含有液体の金属濃度、液滴形状、加熱分解工程の温度の制御によって、制御性よく形成できる。更に、有機金属含有液体は、インクジェット法により、液滴として基体に付与されるので、フォトリソグラフィー等によらず、直接所望の部分にのみ、形成できるため、安価で均一性が高く量産性の高い製造方法が提供できる。

【0037】該金属微粒子を核として、炭素を有する材料を導入し、熱等によって、分解成長するので、金属微粒子の制御性が維持された状態で、金属微粒子を核とした炭素体、更には金属微粒子を核とした電子放出体が形成される。

【0038】該基体を酸素を有する雰囲気で、加熱あるいは、プラズマを発生し、該炭素体の表面に酸素を終端し、低仕事関数材料を導入し、金属微粒子を核とした炭素体の微粒子を被覆するので、該炭素体とは酸素の結合を介して、低仕事関数材料が結合される。更に、加熱温度は、炭素体を終端した酸素と結合した低仕事関数材料のみを残し、未結合の低仕事関数材料は蒸発して除去する温度で、該基体を、加熱するので、安定な低仕事関数材料が数原子層以下で被覆される。

【0039】本発明の画像表示装置の構成は、第1の基体上の配設されたm本の第1の配線群と、電子を真空中に引き出すための電圧が印加されるn本の第2の配線群を有し、m本の該第1の配線群とn本の該第2の配線群は、略直交しており、その交点部分(m×n個の交点部分)は、前述の本発明の電子放出素子で構成されている。

【0040】本発明の画像表示装置の好ましい第1の構成は、電子を真空にひきだすための電圧が印加されるn本の第2の配線と蛍光体が、前記第1の基体と対向する第2の基体に配設された画像表示装置である。また、必要に応じて、第1の基体と第2の基体間には、耐大気圧支持部材として、スペーサを配置し、該第1の基体と該第2の基体が真空容器の一部を構成しても良い。尚、第2の基体上に配設される蛍光体は、画像表示装置がカラーである場合には、赤、緑、青の蛍光体が、ストライプ状に配設される。

【0041】また、本発明の画像表示装置の好ましい第

2の構成は、電子を真空中に引き出すための電圧が印加されるn本の第2の電極が、m本の第1の電極上の電気的に絶縁された支持体上に配設され、かつ、更に、電子を加速するための電圧が印加される蛍光体を有する電極を有する画像表示装置である。

【0042】上記本発明の画像表示装置の第1の構成においては、該第1の配線と該第2の配線は、画像信号に応じて、第1の配線が選択走査され、同時に、第2の配線には、変調信号が入力され、各交点部分の電子放出素子より画像信号に対応した電子が放出され、加速された電子が、第2の配線群の各画素の蛍光体に衝突し、発光し、画像表示される。また、第1の基体と第2の基体間の距離と電子を加速する電位は、電子放出素子の電子を放出する電界強度と蛍光体の発光強度に合わせて適宜設定される。第1の基体と第2の基体間の距離は、 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、電子を加速する電位は、 $1000\text{V} \sim 5000\text{V}$ が好ましくは用いられる。尚、変調信号は、パルス幅変調が好ましくは、用いられる。

【0043】本発明の画像表示装置の上記第1の構成によれば、第1の基体上に配設された第1の配線と該第1の基体と対向する第2の基体に配設された、蛍光体を有する第2の配線とを有し、m本の該第1の配線とn本の該第2の配線は、略直交しており、その交点部分（ $m \times n$ 個の交点部分）は、前述の本発明の電子放出素子で構成されているので、画像表示装置の各画素は、第1の配線と第2の配線の交点部分となるために、繁雑な第1の基体と第2の基体との位置合わせ精度が要求されない。また、発光した蛍光体の形状と電子放出素子の電子放出体の設置された領域は、ほぼ等しく、電子放出素子から放出された電子ビームは、電子軌道が広がらず、第2の基体に設けられた蛍光体に達するので、高精細の画像が表示される。本発明の電子放出素子は、低電界で電子放出ができ、安定で均一性が高いので、表示性能に優れた安価な表示装置が提供できる。

【0044】また、本発明の画像表示装置の上述した第2の構成においては、該第2の配線は、該電子放出素子から電子を真空中に引き出すための電圧が印加される前述のゲート電極の役割を果たす。また、第2の配線は、該電子放出素子から、放出した電子ビームを通過する開口部（アーバーチャー）を有する。更に、該基体と対向する第2の基体には、蛍光体を有する電極が構成される。

【0045】該第1の配線と該第2の配線は、画像信号に応じて、第1の配線が選択走査され、同時に、第2の配線には、変調信号が入力され、各交点部分の電子放出素子より画像信号に対応した電子が放出され、前記開口部からの電子ビームを加速する第2の基体上の各画素に対応する蛍光体が発光し、画像表示される。

【0046】また、必要に応じて、第1の基体と第2の基体間には、耐大気圧支持部材として、スペーサーを配置し、該第1の基体と該第2の基体とが真空容器の一部を

構成しても良い。尚、第2の基体上に配設される蛍光体は、表示装置がカラーである場合には、赤、緑、青の蛍光体が、ストライプ状に配設され、蛍光体を有する電極は、各色の蛍光体に対して共通である。

【0047】本発明の画像表示装置の上記第2の構成によれば、基体上に配設されたm本の第1の配線と、該第1の配線と電気的に絶縁されたn本の第2の配線とを有し、m本の該第1の配線とn本の該第2の配線は、略直交しており、その交点部分の第1の配線上には、前述の本発明の電子放出素子が配設されており、該第2の配線は、該電子放出素子から電子を真空中に引き出すための電圧が印加され、変調電極の役割を果たす。また、第2の配線は、該電子放出素子から、放出した電子ビームを通過する、アーバーチャーを有するので、電子放出体から発生した電子ビームを所望の形状に制御することもできる。更に、該基体と対向する第2の基体には、蛍光体を有する電極が構成されており、 $5000\text{V} \sim 10000\text{V}$ の高圧が定電圧で印加できるので、高加速蛍光体も適用でき、明るく高精細の画像表示装置が提供できる。

【0048】本発明の上記第1の画像表示装置の製造方法は、好ましくは次の工程を含む。

【0049】(1) 第1の基体上に第1の配線を形成した後、該第1の配線上に、有機金属含有液体を塗布した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し（焼成ともいいう）、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成する工程。

【0050】(2) 該基体に、炭素を有する材料を導入し、熱等によって、分解し炭素体を形成する工程。

【0051】(3) 第2の基体上に、第2の電極と蛍光体を形成する工程。

【0052】(4) 該第1の基体と第2の基体との間に、支持枠、必要に応じては第1の基体と第2の基体間に耐大気圧支持部材としてスペーサーをも配設し、真空容器を形成する工程。

【0053】(5) 該真空容器内に、酸素を有する雰囲気とし、加熱あるいは、プラズマを発生させ、該炭素体の表面に酸素を終端する工程。

【0054】(6) 該真空容器に、低仕事関数材料を導入し、金属微粒子を核とする炭素体の微粒子を被覆する工程。

【0055】(7) 該真空容器を排気しながら、加熱する工程。

【0056】(8) 該真空容器を封止する工程。

【0057】該本発明の製造方法のステップは、上記各ステップに従った順序である場合に限らず、電子放出素子形成後に真空容器を形成しても良い。この場合は、工程(1), (2), (5), (6), (3), (4), (7), (8)の順に行ってよい。但し、この際は、電子放出素子を形成する(1)(2)(5)(6)の各工程は、真空チャンバー等に第1の基体を設置し行う。

11

また工程(3)を工程(1), (2), (5), (6)の前に予め行っても良い。

【0058】本発明の画像表示装置の製造方法によれば、安定な表示特性で、かつ表示特性に優れた表示装置が製造できる。更に電子放出体の製造方法と画像表示装置の工程の簡略化を行なうことができる。たとえば、

(4), (5)の工程は同時に行なうこと、安価な表示装置が製造できる。また、本発明の前述した第2の画像表示装置もまた、上記第1の画像表示装置の製造方法と同様の方法で作製し得る。

【0059】[作用] 本発明の電子放出素子によれば、金属微粒子を核として形成された炭素体に酸素を介して、低仕事関数材料によって、終端された電子放出体の微粒子の複数を、基体上の電極に所望の形態で、部分的に配置し、電子を真空中にひきだすための電圧を印加する電極を配設したものであるため、電子放出体の先端を鋭くとがらせる3次元的加工やゲート電極をサブミクロンの超微細な加工が不要となり、仕事関数が低下するので低電界で電子を放出できる電子放出素子が提供できる。

【0060】更に、本発明の電子放出素子の製造方法によれば、基体上に配置された電極上に、有機金属含有液体を塗布した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し(焼成ともいう)、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成するので、低温で、有機金属含有液体を熱分解し、金属微粒子を形成でき、かつ、該金属微粒子密度は、有機金属含有液体の金属成分の濃度によって制御され、金属微粒子の粒径は、金属含有液体の金属濃度、液滴形状、加熱分解工程の温度の制御等によって、制御よく形成するために、電子放出体としての形状、あるいは、密度の制御性に優れ、再現性の良い電子放出素子が作成される。

【0061】更に、本発明の電子放出素子の製造方法を用いた表示装置によれば、上述の従来技術における問題を解決し、低電圧で駆動でき均一性が高く量産性に優れた電子放出素子およびそれを用いた表示品位に優れたカラーフラットパネル等の画像表示装置を提供できる。

#### 【0062】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の好ましい態様について更に詳細に説明する。図1は、本発明の電子放出素子の構成例を示す模式図である。図2は、本発明の電子放出素子の部分拡大図である。

【0063】図1において、図1(a)は本発明の電子放出素子による第1の基体上の平面図、図1(b)は本発明の電子放出素子の断面図である。1は第1の基体、2は第2の基体、3は第1の電極、4は第2の電極、5は電子放出体、6は画像表示装置として用いる場合に設置される蛍光体である。

【0064】尚、図1に蛍光体6を設置しない場合の図を示す。同図において、図1と同じ符号は、同一のも

10

12

のである。

【0065】図2(a), (b)は、図1の第1の基体1、第1の電極3、電子放出体5の部分拡大の断面図、平面図である。図2において、電子放出体5のうち、21は金属微粒子、22は炭素体、23は低仕事関数材料である。

【0066】本発明の特徴は、図1で示される様に、電子放出体5の微粒子21を、基体1上の電極3に複数個、所望の形態で、部分的に配置し、電子を真空中にひきだすための電圧を印加する電極4を配設したものであり、更に、図2で示される様に、該電子放出体5が、金属微粒子21の核として形成された炭素体22に酸素を介して、低仕事関数材料23によって、終端された電子放出体5であることである。

【0067】図3は、本発明の電子放出素子の製造工程フローチャートの一例である。以下、工程図に沿って、説明する。

【0068】工程(1) 基体1を、十分に、洗剤、有機溶剤、純水等を用いて洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により電極3の材料を堆積後、フォトリソグラフィー技術を用いて、基体1上に電極3を形成する。該電極3上に、有機金属含有液体をインクジェット法等によって付与した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し(焼成ともいう)、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成する。

【0069】有機金属含有液体の基体1への付与方法は、スピナー塗布法やインクジェット法が用いられるが、好ましくはインクジェット法により、液滴として基体1に付与される。インクジェット法は、圧電素子のエネルギーにて液体を吐出させるピエゾジェット法、液体に熱エネルギーを与えることにより液体を吐出させるバブルジェット法等を用いることで、所望のパターンで、形成される。有機金属含有液体は、金属の有機錯体の水溶液が、好ましくは、用いられる。

【0070】本発明の好ましい電子放出素子の製造方法においては、有機金属を含有する液体を基板1上の導電性薄膜上に液滴の状態で付与する。特に、微小な液滴を効率よく、精度よく制御できる点ではインクジェット方式が好ましい。インクジェット方式によれば、十ナノグラムから数十ナノグラムの微小液滴を再現性よく発生し、基板に付与することが可能である。インクジェット方式は大きく分けて2種類あり、一方は、発熱抵抗体により前記有機金属液体を含有する液体を加熱発泡させノズルより液滴を噴出させるバブルジェット方式であり、他方は、ノズルに配設されたピエゾ素子の収縮圧力により前記有機金属液体を含有する液体の液滴を噴出させるピエゾジェット方式である。

【0071】本発明に用いられるインクジェット方式による装置の1例を、図4、図5に示す。図4においてはバブルジェット方式を示し、131は基板、132は熱

40

50

13

発生部、133は支持板、134は液流路、135は第1ノズル、136は第2ノズル、137はインク流路間隔壁、138、139は有機金属液体を含有する液体室、1310、1311は有機金属液体を含有する液体の供給口、1312は天井板をそれぞれ示し、第1ノズル135及び第2ノズル136に対向して配接された第1の基体1に有機金属液体を噴出する。

【0072】また図5はピエゾジェット方式を示し、同図において、141はガラス製第1ノズル、142はガラス製第2ノズル、143は円筒型ピエゾ素子、145、146は有機金属液体供給チューブ、147は円筒型ピエゾ素子143に電気信号を供給する入力端子、148は固定基板をそれぞれ示し、ガラス製第1ノズル141、142の先端から対向する第1の基体1に有機金属液体を噴出する。尚、図4、図5において、ノズルを2本で示したが、これに限るものでない。

【0073】本発明の特徴である金属微粒子の密度は、有機金属含有液体の金属成分の濃度によって制御され、金属微粒子の粒径は、金属含有液体の金属濃度、液滴形状、加熱分解工程の温度、雰囲気等の制御によって、制御される。

【0074】尚、加熱分解工程の雰囲気とは、大気中等の酸素含有雰囲気や水素含有雰囲気を指す。酸素含有雰囲気下で、易酸化性金属材料を有機金属材料として分解された場合は、金属酸化物が形成される場合があるが、この場合は、真空中や水素雰囲気中加熱し、金属に還元する。

【0075】工程(2) 該基体1を図6に示す真空処理装置に配置する。図6において、図1に示した部位と同じ部位には同一の符号を付している。すなわち、1は第1の基体、3は第1の電極、5は電子放出体である。また、61は真空容器であり、62は排気ポンプ、63、64はプラズマ発生用の電極である。65、69は炭素を有する材料源、66は酸素ボンベであり、67は低仕事関数材料の発生源であり、68はプラズマ発生用の電源であり、真空容器61内には電子放出素子となる材料が配される。

【0076】真空容器61内には、不図示の真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空雰囲気下での測定評価も行えるようになっている。また、後述する図10の測定用の真空チャンバー105をロードロック方式で接続して、図6の真空処理装置61で電子放出素子作成後、図10の測定用の真空チャンバー105に電子放出素子を移動し、測定を行っても良い。

【0077】排気ポンプ62は、ターボポンプ、ロータリーポンプからなる通常の高真空装置系と更に、イオンポンプ等からなる超高真空装置系とにより構成されている。65、69は、炭素を有する材料源で、ガスの場合には、69のガスボンベであり、液体の場合は、65の

14

液体を有するアンプルであり、真空容器61に導入される。ここに示した電子放出素子を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより300度まで加熱できる。また、基体1は、800°Cまで加熱できる。該真空処理装置を十分に真空排気した後、該装置に炭素を有する材料を導入する。真空処理装置全体および基体1をヒーターで加熱し、炭素を有する材料源65、69より導入された有機材料気体は、触媒性金属微粒子に接触し熱分解することで、工程(1)において作成した金属微粒子を核として、選択的に炭素体が成長被覆される。尚、真空処理装置の加熱は、炭素を有する材料源65、69より導入された有機材料気体が真空処理装置の壁への吸着を抑制する程度の温度で行われる。したがって、基体1の加熱温度に比べ、該真空処理装置の加熱温度は低いのが好ましい。その後、真空に排気される。尚、加熱温度は、微粒子金属材料、導入ガス等によって、適宜選択設定される。

【0078】工程(3) 真空容器61に、酸素ボンベ66より酸素を適量導入し、該基体1を、酸素を有する雰囲気で加熱し、プラズマ発生用の電源68によりプラズマ発生用電極63、64間に、あるいは、プラズマ発生用電極63と基体1の第1の電極3との間にプラズマを発生し、該炭素体の表面に酸素を終端する。その後、真空に排気される。

【0079】また、プラズマを発生させずとも加熱下で、酸素を有する雰囲気とすることによっても、本工程は達成され得る。

【0080】工程(4) 低仕事関数材料の発生源67より、該基体1に、低仕事関数材料を導入し、金属微粒子を核とする炭素体の微粒子をこの低仕事関数材料で被覆する。このとき、該低仕事関数材料は、数原子層以上積層される。

【0081】工程(5) 該基体1を、加熱することで、前記炭素体の微粒子を被覆する該低仕事関数材料のうち、炭素体表面の酸素と未結合の低仕事関数材料を蒸発することで、該低仕事関数材料の前記被覆層を単原子層あるいは、数原子層以下の層とする。

【0082】図11は、本発明の電子放出素子の第2の構成例を示す模式図である。図11において、図11(a)は本発明の電子放出素子による第1の基体1上の平面図、図11(b)は本発明の電子放出素子の断面図である。図において、1は第1の基体、2は第2の基体、3は第1の電極、4は第2の電極、5は電子放出体、6は表示素子として用いる場合に設置される蛍光体、7は第3の電極、8は第1の電極と第2の電極を電気的に絶縁するための支持体である。なお、図1において、図1と同一符号は同一機能を有し、重複する説明を省略する。

【0083】本発明の電子放出素子の第2の構成の特徴は、図1で示される本発明の電子放出素子の第1の構成

15

と同様である。

【0084】本発明の電子放出素子の第2の構成の製造工程は、図3の工程(1)を除いて、図3で示される本発明の電子放出素子の第1の構成と同様の製造工程である。工程(1)についてのみ説明し、残る工程は省略する。

【0085】工程(1) 基体1を、十分に、洗剤、有機溶剤、純水等を用いて洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により電極3の材料を堆積後、フォトリソグラフィー技術を用いて、基体1上に電極3を形成する。該電極3上に、同様にして、 $\text{SiO}_2$ 等の絶縁層8、電極7を形成する。次に有機金属含有液体をインクジェット法等によって付与した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し(焼成ともいう)、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成する。尚、上記製造工程において、電子放出体作成後、 $\text{SiO}_2$ 等の絶縁層8、電極4を形成しても良い。

【0086】本発明の上述した第1の画像表示装置の構成を図7を用いて説明する。図7(a)は、本発明の画像表示装置の断面図、図7(b)は下段のリアプレート図、図7(c)は上段のフェイスプレート図である。図7において、71はリアプレート、72は第2の基体に対応するフェイスプレートと上記リアプレート71とを支持する支持棒、73は赤、緑、青のストライプからなる蛍光体、74はITO等からなる第2の配線である透明電極、75は画像を表示する側のフェイスプレート、76は第1の基体、77は第1の配線、78は電子放出体である。尚、リアプレート71と第1の基体76を別部材としたが、第1の基体76がリアプレート71を兼ねても良い。

【0087】該画像表示装置は、第1の基体76上に配設された第1の配線77と、第1の基体76と対向する第2の基体75に配設された蛍光体73を有する第2の配線74とを備え、m本の該第1の配線77とn本の該第2の配線74は、略直交しており、その交点部分の第1の配線77には、複数の電子放出体78が、 $m \times n$ カ所に形成され、本発明の画像表示装置が構成されている。

【0088】該第1の配線77と該第2の配線74は、画像信号に応じて、第1の配線77が選択走査され、同時に、第2の配線74には、変調信号が入力され、各交点部分の、複数の電子放出体78を有する電子放出素子より画像信号に対応した電子が放出され加速された電子が、第2の配線74の各画素の蛍光体73に衝突して発光し、画像表示される。

【0089】また、本発明の画像表示装置は次の構成でもよい。本発明の第2の画像表示装置の構成を図8(a), (b)を用いて説明する。図8(a)は、本発明の第2の画像表示装置の断面図、図8(b)は下段のリアプレート図である。図8において、72はフェイス

40 50

16

プレートとリアプレートを支持する支持棒、85は蛍光体、80はITO等の透明電極、75はフェイスプレート、76はリアプレートを兼ねた第1の基体、77は第1の配線、78は電子放出体、81はアーチャー82を有する第2の配線、82は電子放出体78から発生した電子ビームの通過する開口部(アーチャー)、83は第1の基体76上に設けられた第1の配線77と第2の配線81とを電気的絶縁する支持体で、 $\text{SiO}_2$ 等の絶縁層である。

【0090】第1の基体76上の配設された第1の配線77と第1の基体76上に絶縁層83を介して配設された、アーチャー82を有する第2の配線81は、それぞれm本の該第1の配線77とn本の該第2の配線81とが、略直交しており、その交点部分の第1の配線77には、複数の電子放出体78が、 $m \times n$ カ所形成され、それぞれ交差部において電子放出素子が構成され、さらに、透明電極86、蛍光体84及びメタルバック85が配置されて、本発明の画像表示装置が構成されている。

【0091】また、蛍光体84は、赤、緑、青の蛍光体が、ストライプ状に塗分けられ、透明電極86は、赤、緑、青の各蛍光体に対して、共通電極の機能を有する。また赤、緑、青の蛍光体間は、ブラックストライプが設けられている。

【0092】該第1の配線77と該第2の配線81は、画像信号に応じて、第1の配線77が選択走査され、同時に、第2の配線81には、変調信号が、入力され、各交点部分の複数の電子放出体78を含む電子放出素子より画像信号に対応した電子が放出され、透明電極86、メタルバック85に印加された電圧によって加速された電子ビームは、第2の配線81の開口部(アーチャー)82に対応する各画素の蛍光体84に衝突し発光し、上方の観察者に対して画像表示される。

【0093】本発明による図7に示す第1の画像表示装置の構成の製造方法は、図9に示される工程フローチャート図によってその一例を提供される。以下、工程図に沿って、説明する。

【0094】工程(1) 第1の基体76上に第1の配線77を形成した後、該第1の配線77上に、有機金属含有液体を塗布した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し(焼成ともいう)、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成する。

【0095】工程(2) 第2の基体75上に、第2の配線74と蛍光体73を形成する。

【0096】工程(3) 該第1の基体76を敷設したリアプレート71と第2の基体75としてのフェイスプレートとを支持する支持棒72を、必要に応じて、第1の基体76と第2の基体75間に耐大気圧支持部材としてスペーサーをも配設し、リアプレート71とフェイスプレート75とにより真空容器を形成する。

【0097】工程(4) 該第1の基体76に、炭素を

有する材料を導入し、熱等によって分解し、金属微粒子を核とする炭素体の微粒子を形成する。

【0098】工程(5) 該真空容器に、酸素を有する雰囲気とし、加熱あるいは、プラズマを発生し、該炭素体の表面に酸素を終端する。

【0099】工程(6) 該真空容器に、低仕事関数材料を導入し、該金属微粒子を核とする炭素体の微粒子を低仕事関数材料にて被覆する。

【0100】工程(7) 該真空容器を排気しながら、加熱する。

【0101】工程(8) 該真空容器を封止する。

【0102】該本発明の製造方法の工程は、数順に行うが、これに限らず、電子放出素子形成後に真空容器を形成してもよい。この場合は、工程(1), (4), (5), (6), (7), (2), (3), (8)の順に行ってもよい。

【0103】なお、本発明の電子放出素子は、電子源、テレビジョン用やコンピューターに用いられる画像表示装置のみならず、該電子放出素子を用いて、マイクロ真空管やプリンター等も構成でき、応用範囲は、これらに限られるわけない。

【0104】

【実施例】

【実施例1】本発明の電子放出素子の構成は、図1(a), (b)の平面図及び断面図に示す。1は第1の基体、2は第2の基体、3は第1の配線、4は第2の電極、5は電子放出体、6は蛍光体である。尚、第1の基体1上には、同一形状の素子が、4個形成されている。

【0105】以下、順をおって、本電子放出素子の製造方法の説明を、図1に基づいて説明する。

【0106】工程(1) 清浄化した石英ガラスの第1の基体1上に、第1の電極3をスパッタ法により厚さ1000オングストロームのMoを堆積し、互いに平行な4本の第1の電極を形成した。更に、図4のバブルジェット法と呼ばれるインクジェット法で、ぎ酸ニッケル水溶液の液滴を第1の電極3上に、電子放出体5の形状に付与した後、大気中で、350°Cで加熱分解した。同様の操作で、第1の基体1を6枚用意した。尚、インクジェット法で付与した液滴を加熱分解した形状は、110μmのほぼ円形であった。

【0107】工程(2) 該第1の基体1を図6の真空処理装置設置し、十分排気した後、該第1の基体を150°Cに加熱しながら排気し、水分等を除去した。更に、水素中で350°Cで加熱し、酸化ニッケル微粒子を還元し、ニッケル金属微粒子とした。次に、真空チャンバーにメタンを導入し10 torrに保持した。次に、該第1の基体1の温度を、400°Cの温度で1時間保持した。同様の操作で、工程1で作成した他の第1の基体1の温度を、500°C, 600°C, 700°Cの温度で1時間保持した。また、600°Cで処理したものは2枚用意

した。

【0108】工程(3) 次に、5枚の第1の基体1を酸素100 mtorrを有する雰囲気で、プラズマを発生し、5分間プラズマ処理した。

【0109】工程(4) 低仕事関数材料のCsを各4枚の第1の基体1に形成した。工程2で600°Cで処理した一方の第1の基体1は、Csを形成しなかった。

【0110】工程(5) 次に、6枚の第1の基体1を、250°Cで、1時間、加熱した。尚、Csの発生方法は、低仕事関数材料の発生源67中に予めCsN(チ

ッカセシウム)を設置し、加熱した。

【0111】こうして作成した6枚の第1の基体1で、工程(1)の工程と工程(2)の還元工程のみの第1の基体1、工程(2)で400, 500, 600, 700°Cとした第1の基体1、工程(2)で600°Cで処理し、かつ、工程(4)を除いた第1の基体1、工程(2)で600°Cで処理し、かつ工程(3)を行わなかった第1の基体1をそれぞれ1-A, B, C, D, E, F, Gと呼ぶこととする。

【0112】次に、第2の基体2上に、前記工程(1)と同様にして、透明電極4を蒸着後バターニングし、平行な電極を5本形成した。更に、公知のスラリー法によって、蛍光体6を塗布後、前述の透明電極と同様のバターニングをおこなった。

【0113】こうして、作成した第1、第2の基体1, 2を真空チャンバー、ポンプ等からなる測定装置に配置した。図10は、本発明の電子放出素子の測定装置である。図10において、図1に示した部位と同じ部位には図1に付した符号と同一の符号を付している。すなわち、1は第1の基体、2は第2の基体、3は第1の配線、4は透明電極による第2の配線、5は電子放出体、6は蛍光体である。104は電子放出素子の特性を測定するために、0Vから10000Vまでの任意の電圧が印加できる電圧源である。102は第1の基体1上の電子放出素子より放出される放出電流Ieを測定するための電流計である、103は走査回路、101は電子放出素子を選択するための電圧源である。105は真空容器であり、106は排気ポンプである。真空容器105内には電子放出素子が配されている。

【0114】また、真空容器105内には、不図示の真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空雰囲気下での測定評価を行えるようになっている。排気ポンプ106は、ターボポンプ、ロータリーポンプからなる通常の高真空装置系と更に、イオンポンプ等からなる超高真空装置系とにより構成されている。ここに示した電子放出素子を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより300°Cまで加熱できる。また、第1の基体1は、800°Cまで加熱できる。

【0115】第1の基体1上のそれぞれの第1の電極3

19

と走査回路103が接続されている。

【0116】走査回路103は、内部に4個のスイッチング素子を備えたもので、図中、S1ないしS4で模式的に示している。各スイッチング素子は、電圧源101の出力電圧もしくは0[V]（グランドレベル）のいずれか一方を選択し、第1の基体1上の第1の電極3に、選択された電子放出素子と透明電極4間に電子を引き出し加速する電圧が電圧源104より印加される。

【0117】第1の基体1の各基体1-A, B, C, \*

	500V時の4個の放出電流の平均値	放出電流の電圧依存性
1-A	検出限界以下	—
1-B	微小電流	—
1-C	100 μA	電圧に対して急激な増加
1-D	105 μA	電圧に対して急激な増加
1-E	103 μA	電圧に対して急激な増加
1-F	検出限界以下	—
1-G	微小電流	—

表1で示される様に、放出電流は、1-A, 1-B, 1-Gでは、検出限界以下あるいは、微少電流であった。一方、1-C, 1-D, 1-Eでは、安定で大きな放出電流が観察された。また、放出電流は、第2の基体2上の第2の電極4に印加した電圧に対して、急激な増加を示し、ファウラーノルドハイムプロット ( $I_e/V^2$  を  $1/V$  に対して、プロットする。ここで、放出電流を  $I_e$ 、印加電圧  $V$ とした) したところ、ほぼ直線状であった。この直線状のFN特性により当該電子放出素子は電界放出素子であることがわかる。表1での放出電流値は、第2の電極4に印加した電圧500Vのときの放出電流値であり、第1の基体1と第2の基体2間の距離を  $250\mu$ としたので、このとき、印加電界は、 $2 \times 10^4 V/cm$  であり、低電界で放出電流が検出されたこととなる。また、表1で、放出電流は、4素子の平均電流値であるが、ばらつきも少なかった。

【0120】次に、第1の基体1の1-A, B, C, D, E, Gをとりだし、電子顕微鏡、光電子分光法 (ESCA) 等で観察した。

【0121】1-Aにおいては、Niの微粒子、平均粒径  $5 nm$  が、Mo配線上に、分散しているが、カーボン、Csは、ほとんど検出されなかつた。1-B, 1-Gにおいては、Niの微粒子上に、カーボン、および、Csがわずかに検出された。1-C, D, E, Fにおいて

\* D, E, F, Gを真空容器内に、第1の基体1、第2の基体2間の距離を  $250\mu$  として、配置した後、排気し、該電子放出素子の印加電圧500Vの時の4個の放出電流の平均値としての放出電流  $I_e$  を測定し、さらに該放出電流  $I_e$  の電圧依存性の特性を観測した。

【0118】表1に測定結果を示す。

【0119】

【表1】

20

※では、Niの微粒子が、カーボンにおおわれ、さらに、1-C, D, Eにおいては、Csがおおっているようであった。また、1-Eでは、一部、Mo配線の上にもCsが観察された。1-FをTEM（透過型電子顕微鏡）により観察したところ、Ni金属微粒子を核として、グラファイトを形成していた。尚、Mo電極上には、いずれも、炭素は形成されなかつた。また、Ni微粒子密度は、 $2 \times 10^{11} / cm^2$  であった。計測は、単位面積当たりの個数を、電子顕微鏡像をもとに、観察した。

【0122】以上のことから、次の様なことが推定される。

【0123】(1) Ni/C/Csの構造により、炭素の形成温度を  $400 \sim 700^\circ C$  と変化した結果、 $500 \sim 600^\circ C$  以上で安定になることがわかつた。

【0124】(2) Ni微粒子のみでは、低電界での電子放出はない (1-Aの測定観察結果より)。

【0125】(3) Ni上に炭素があつても、Csがなければ、低電界での電子放出はない (1-Fの測定観察結果より)。

【0126】(4) Ni上に炭素があつても、酸素プラズマ処理がなければ、低電界での電子放出ない (1-Gの測定観察結果より)。

【0127】(5) 酸素プラズマに対して、安定な炭素の形成温度は、 $500 \sim 600^\circ C$  以上である (1-B,

21

C, D, Eの測定観察結果より)。

【0128】(6) 安定な炭素体を形成したNi微粒子は、Csと安定な低仕事関数材料面を形成し、その結果低電界であっても電子放出をする(1-C, D, Eの測定観察結果より)。

【0129】(7) Ni金属微粒子を、形成することで、電子放出量を再現性良く形成できる(1-C, D, Eの測定観察結果より)。

【0130】(8) Mo電極上のNi金属微粒子に選択的に炭素体が形成される。

【0131】[実施例2] 本実施例は、金属微粒子の金属をPd(パラジウム)とし、実施例1の工程5の加熱温度を100°C~300°Cまで変化させ、実施例1と同様の測定観察をおこなった。

【0132】以下、順をおって製造方法の説明を図1に基づいて説明する。

【0133】工程(1) 清浄化した石英ガラスの第1の基体1上に、第1の配線群3をスパッタ法により厚さ1000オングストロームのMoを堆積し、互いに平行な4本の第1の電極3を形成した。更に、インクジェット法で、モノエタノールアミン酢酸パラジウム水溶液の液滴を第1の配線群3上に、電子放出体5の形状に付与した後、大気中で、350°Cで加熱分解した。同様の操作で、第1の基体1を5枚用意した。尚、インクジェット法で付与した液滴を加熱分解した形状は、115μの\*

22

\*ほぼ円形であった。

【0134】工程(2) 該第1の基体1を真空チャンバー設置し、十分排気した後、該第1の基体1を150°Cに加熱しながら排気し、水分等を除去した。更に、真空中で200°Cで加熱し還元し、金属パラジウム微粒子とした。次に真空チャンバーにエチレンを導入し1torrに保持した。次に、該第1の基体1の温度を、60°Cの温度で20分間保持した。同様の操作で、工程1で作成した他の第1の基体1を5枚処理した。

10 【0135】工程(3) 次に、5枚の第1の基体1を酸素100mtoorrを有する雰囲気で、プラズマを発生し、5分間プラズマ処理した。

【0136】工程(4) 真空蒸着法で、低仕事関数材料のCsを各4枚の第1の基体1に蒸着した。

【0137】工程(5) 次に、5枚の第1の基体1を、100, 150, 200, 250, 300°Cで、15分間、加熱した。このような工程で作成した電子放出素子を2-A, B, C, D, Eと呼ぶこととする。

20 【0138】表2にこの測定結果を示す。ここで、第1の電極3と第2の電極4との間に電圧500Vを素子に印加し、素子の放出電流Ieとこの放出電流Ieの電圧依存性と時間依存性を30分間にわたり観測した。

【0139】

【表2】

	500Vでの放出電流	放出電流の電圧依存性、時間依存性
2-A	70 μA ばらつき大	時間に対して、不安定
2-B	65 μA ばらつき大	時間に対して、不安定
2-C	110 μA	時間に対して、安定 電圧に対して、急激に増加
2-D	107 μA	時間に対して、安定 電圧に対して、急激に増加
2-E	110 μA	時間に対して、安定 電圧に対して、急激に増加

表2で示される様に、放出電流は、電子放出素子2-A, 2-Bでは、時間変化および各素子間のばらつきが大きい電流であった。一方、2-C, D, Eでは、大きな放出電流が安定にかつ再現性良く観察された。また、放出電流は、第2の基体上の第2の電極に印加した電圧※50 対して、

※に対して、急激な増加を示し、ファウラー・ノルドハイムプロットしたところ、ほぼ直線状であった。

【0140】次に、第1の基体1の2-A, B, C, D, Eをとりだし、電子顕微鏡、マイクロエスカ等で観察した。

23

【0141】第1の基体1の2-A, Bにおいては、カーボンでおおわれたPdの微粒子がMo配線上に、分散しており、更に、Csによって、おおわれていた。2-C, D, Eにおいては、Pdの微粒子が、カーボンにおおわれ、さらに、Csがおおっているが、2-A, Bに比べ少ないようであった。また、微粒子密度は、 $6 \times 10^{11}$ 個/cm<sup>2</sup>であった。計測は、単位面積当たりの個数を、電子顕微鏡像をもとに、観察した。

【0142】以上のことから、次の様なことが推定される。

【0143】(1) Pd/C/Csの構造により、Csの熱処理温度100~300°Cの範囲で観測した結果、200°C以上で安定することがわかった。

【0144】(2) 安定なカーボンを形成したPd微粒子は、200°C以上加熱した素子は、Csと安定な低仕事関数材料面を形成し、その結果、ばらつきが少なく、時間に対しても変動が少なく、低電界より電子放出をする(2-C, D, Eの測定観察結果より)。

【0145】(3) 安定なカーボンを形成したPd微粒子は、150°C以下加熱した素子は、過剰なCsが存在\*20

するためCsと安定な低仕事関数材料面を形成できず、その結果、ばらつきが大きく、時間に対しても変動が大きい(2-A, Bの測定観察結果より)。

【0146】[実施例3] 本実施例は、金属微粒子の金属をPt(白金)とし、実施例1の工程(4)の低仕事関数材料を変え、他の工程は、実施例1と同様にし、測定観察をおこなった。工程(1)、(2)、(3)、(5)は、実施例1と同様なので説明を省略する。尚、第1の基体1は5枚作成した。また、工程(1)におけるPtは、モノエタノールアミン酢酸白金水溶液を用いた。工程(2)の作成温度は、600°Cとした。また、工程(4)における真空蒸着法では、低仕事関数材料のCa, Ba, Sr, Csを各4枚の第1の基体1に蒸着した。

【0147】表3にこの測定結果を示す。ここで、第1の電極3と第2の電極4との間に電圧500Vを印加し、素子の放出電流Ieと、該放出電流Ieの電圧依存性を観測した。

【0148】

【表3】

低仕事関数材料	500Vでの放出電流	放出電流の電圧依存性
Ca	80μA	電圧に対して、急激に増加
Sr	100μA	電圧に対して、急激に増加
Ba	80μA	電圧に対して、急激に増加
Cs	110μA	電圧に対して、急激に増加

以上のことから、次の様なことが推定される。

【0149】(1) Pt/C/低仕事関数材料による構造で、一様に安定であることがわかった。

【0150】(2) 安定なカーボンを形成したPt微粒子は、いずれの低仕事関数材料においても、ばらつきが少なく、放出電流の電圧依存性も、印加電圧に対して急激に増加するので、低電界においても電子放出が可能であり、表示光量としても制御可能である。

【0151】[実施例4] 本実施例は、金属微粒子の粒径、密度を制御した電子放出体の形成方法を検討した例である。金属微粒子の粒径、密度は、有機金属化合物材料の種類、例えば、金属と結合している有機化合物の形態、有機金属化合物の含有量、焼成温度、焼成レート(ある焼成温度になるまでに要する時間で割った速度)等で制御される。本実施例では、有機金属化合物の含有量と焼成温度、レートで制御した例である。

【0152】本実施例は、金属微粒子の金属をPtとし、実施例1の工程1の金属微粒子の形成条件を変化さ※50

※せ、工程1の工程のみとし、実施例1と同様の測定観察をおこなった。

【0153】工程(1) 清浄化した石英ガラスの第1の基体1上に、第1の電極3をスパッタ法により厚さ1000オングストロームのMoを堆積し、互いに平行な4本の第1の電極3を形成した。更に、インクジェット法で、モノエタノールアミン酢酸白金水溶液の液滴を第401の配線群3上に、電子放出体5の形状に付与した後、大気中で、加熱分解した。同様の操作で、第1の基体1を5枚用意した。

【0154】このような工程(1)で作成した電子放出素子を4-A, B, C, Dと呼ぶこととする。また、インクジェット法で、モノエタノールアミン酢酸白金水溶液の液滴を第1の電極3上に、電子放出体5の形状に付与した後、大気中で、加熱分解した。次に、水素中で、350°Cで加熱し、白金微粒子を凝集させ、微粒子径を増加し、微粒子密度を制御した。このサンプルを4-Eと呼ぶことにする。尚、インクジェット法で付与した液

25

滴を加熱分解した形状は、いずれも、 $110\mu$ のほぼ円形であった。

【0155】表4に、有機金属化合物含有量（金属分の重量%）と焼成温度（℃）、焼成レート（℃/分）、金\*

26

\* 属微粒子の粒径の大きさ（nm）および密度（個/cm<sup>2</sup>）の作成条件および観察結果を示す。

【0156】

【表4】

	有機金属化合物含有量（金属分の重量%）	焼成温度（℃）	焼成レート（℃/分）	金属微粒子の粒径（nm）および密度（個/cm <sup>2</sup> ）
4-A	0.05%	300℃	5℃/分	5 nm $4 \times 10^{10}$
4-B	0.05%	400℃	5℃/分	9 nm $1 \times 10^{11}$
4-C	0.1%	400℃	5℃/分	10 nm $2.5 \times 10^{11}$
4-D	0.1%	400℃	10℃/分	7 nm $5 \times 10^{11}$
4-E	0.1%	400℃	10℃/分	50 nm $1 \times 10^9$

表4より、以下のことが定性的にいえる。

【0157】(1) 有機金属化合物含有量の増加とともに、金属微粒子密度が増加する。

【0158】(2) 焼成レートは、遅ければ、金属微粒子の粒径は、大きくなる。

【0159】(3) 焼成温度の上昇にともない、金属微粒子粒径は増加する。

【0160】(4) 有機金属化合物を焼成し金属微粒子を形成後、更に、凝集することで、更に大きな微粒子が形成される。

(5) 金属微粒子の粒径が $5\sim 50\text{nm}$ 、金属微粒子の密度が $10^9\sim 10^{11}$ の範囲で制御された。

【0161】こうして、金属微粒子の粒径、密度を制御することで、前述した実施例のように電子放出体の粒径、密度が容易に制御できた。

【0162】また、上記サンプル4-A, B, C, D, Eを真空チャンバーに設置し、実施例1と同様の構成の電子放出素子を作成した。工程(1)は実施例1と同様とし、工程(1)に続く工程を以下に示す。

【0163】工程(2) 該第1の基体1を図6の真空処理装置設置し、十分排気した後、該第1の基体を $150^\circ\text{C}$ に加熱しながら排気し、水分等を除去した。次に、真空チャンバーにメタンを導入し $10\text{torr}$ に保持し※50

※た。次に、該第1の基体の温度を、 $650^\circ\text{C}$ の温度で1時間保持した。

30 【0164】工程(3) 次に、5枚の第1の基体1を酸素 $100\text{m torr}$ を有する雰囲気とした。この際、第1の基体の第1の電極と第2の基体の第2の電極間に電圧を印加した。

【0165】工程(4) 真空蒸着法で、低仕事関数材料のCsを第1の基体1上に蒸着した。

【0166】工程(5) 次に、5枚の第1の基体1を、 $200^\circ\text{C}$ で、10分間、加熱した。この際、第1の基体の第1の電極と第2の基体の第2の電極間に電圧を印加した。こうして作成した電子放出素子の電子放出特性を実施例1と同様にして測定した。いずれの素子も電子を放出した。また、その電子放出電流は、ほぼ、表4の微粒子密度の順であり、微粒子密度が大きい程、放出電流がおおきかった。

【0167】[実施例5] 本実施例は、実施例1の素子を用いて、本発明の第1の構成の画像形成装置を構成した例である。以下、順をおって製造方法の説明を図7に基づいて説明する。

【0168】工程(1) 清浄化した青板ガラス上に厚さ $0.5\text{ミクロン}$ のシリコン酸化膜をスパッタ法で形成した第1の基体76上に、第1の配線77をスパッタ法

27

により厚さ1000オングストロームのMoを堆積し、互いに平行な500本の第1の配線77を形成した。更に、インクジェット法で、硝酸ニッケル水溶液の液滴を第1の配線77上に、電子放出体78の形状に付与した後、大気中で、加熱分解した。尚、インクジェット法で付与した液滴を加熱分解した形状は、直径110μmのはば円形であった。

【0169】工程(2) 該第1の基体76を真空処理装置に設置し、十分排気した後、該第1の基体76を150°Cに加熱しながら排気し、水分等を除去した。更に、水素中で350°Cが加熱し、酸化ニッケル微粒子を還元し、ニッケル金属微粒子とした。次に、真空チャンバーにメタンを導入し10torrに保持した。次に、該基体の温度を、550°Cの温度で25分間保持した。

【0170】工程(3) 次に、第1の基体76を酸素100mtorrを有する雰囲気で、プラズマを発生し、5分間プラズマ処理した。

【0171】工程(4) 真空容器を十分に排気した後、真空蒸着法により低仕事関数材料のBaを第1の基体76に蒸着した。

【0172】工程(5) 次に、第1の基体76を、250°Cで、1時間、加熱した。

【0173】次に、予め、第2の基体74上に、前記工程(1)と同様にして、透明電極74を蒸着後バーニングし、平行な第2の配線74を200×3本形成した。更に、公知のスラリー法によって、赤、緑、青の蛍光体73を塗布後、前述の透明電極配線74と同様のバーニングをおこない、第2の基体74を形成した。これらの第1、2の基体76、74を250μmの距離が保てる様に、スペーサを用いてフリットガラスで接着し、排気管を第1の基体76側に接着し、真空容器を構成した。

【0174】該排気管より、十分に排気したのち、300°Cで2時間加熱しながら更に排気した。最後に、排気管をチップオフし、封止して真空容器を完成した。

【0175】次に、図7(b)に示される表示パネルの、第1、第2の基体76、74の第1、第2の配線77、74の端子を、駆動ドライバー等と接続し、テレビ信号を入力し、表示した結果、カラーフラットパネル上にカラー画像を表示できた。

【0176】

【発明の効果】本発明の電子放出素子によれば、金属微粒子を核として形成された炭素体に酸素を介して、低仕事関数材料によって、終端された電子放出体の微粒子を、基体上の電極に複数個、所望の形態で、部分的に配置し、電子を真空中にひきだすための電圧を印加する電極を配設したものであるため、電子放出体の先端を鋭くとがらせる3次元的加工や、ゲート電極をサブミクロンの超微細な加工が不要となり、低電界で電子を放出できる電子放出素子が提供できた。

28

【0177】更に、本発明の電子放出素子の製造方法によれば、基体上に配置された電極上に、有機金属含有液体を塗布した後、所望の雰囲気下で、加熱熱分解し(焼成ともいう)、金属微粒子あるいは、炭素微粒子と金属微粒子とからなる微粒子を形成するので、低温で、有機金属含有液体を熱分解し、金属微粒子を形成でき、かつ、該金属微粒子密度は、有機金属含有液体の金属成分の濃度によって制御され、金属微粒子の粒径は、金属含有液体の金属濃度、液滴形状、加熱分解工程の温度の制御等によって、制御よく形成できるために、電子放出体としての形状あるいは、密度の制御性に優れ、大面積化に優れた再現性の良い電子放出素子が作成される。

【0178】また更に、本発明の電子放出素子、製造方法を用いた表示装置によれば、上述の問題を解決し、低電圧で駆動でき、量産性に優れた電子放出素子およびそれを用いた表示品位に優れたカラーフラットパネル等の表示装置を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子放出素子の構成例を示す模式図である。

【図2】本発明の電子放出素子の部分拡大図である。  
【図3】本発明の電子放出素子の製造工程フローチャートの一例である。

【図4】インクジェット方式のヘッダー部の1例を示す構造図である。

【図5】インクジェット方式のヘッダー部の1例を示す構造図である。

【図6】本発明の電子放出素子の製造に用いられる真空処理装置の構成図である。

【図7】本発明による表示装置の断面図と平面図である。

【図8】本発明による表示装置の断面図と平面図である。

【図9】本発明の表示装置の電子放出素子の製造から封止までの一製造工程フローチャート図である。

【図10】本発明による電子放出素子の測定装置の構成図である。

【図11】本発明の電子放出素子の第2の構成例を示す模式図である。

【図12】本発明の電子放出素子の第1の構成例を示す模式図である。

【符号の説明】

1 第1の基体

2 第2の基体

3 第1の電極

4 第2の電極

5 電子放出体

6 蛍光体

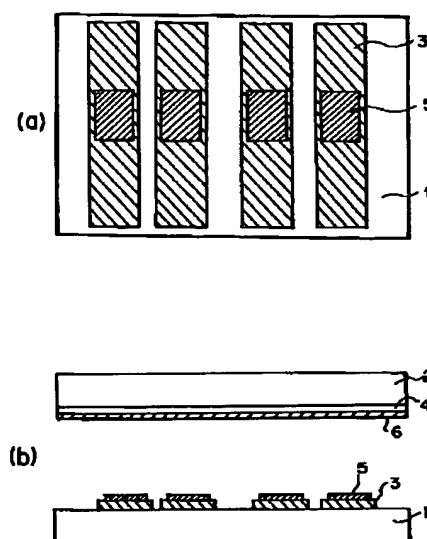
6.1 真空容器

50 6.2 排気ポンプ

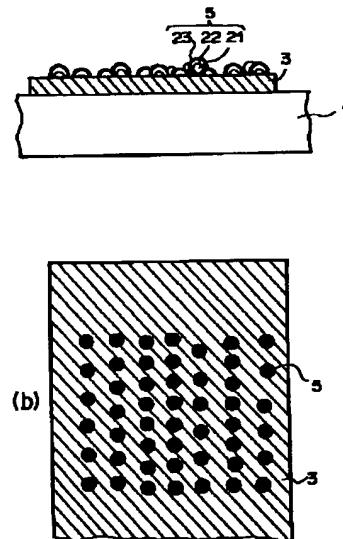
63, 64 プラズマ発生用の電極  
 65 炭素を有する材料源  
 66 ポンベ  
 67 低仕事関数材料の発生源  
 71 リアプレート  
 72 第2の基体に対応するフェイスプレートとリアプレートを支持する支持枠  
 73 蛍光体  
 74 第2の配線を含む透明電極  
 75 フェイスプレート  
 76 第1の基体  
 77 第1の配線  
 78 電子放出体  
 81 アーチャー82を有する第2の配線群  
 82 電子放出体78から発生した電子流の通過するアーチャー  
 83 第2の基体  
 84 蛍光体  
 85 メタルバック  
 101 電子放出素子の特性を測定するための電圧源  
 102 基体1の素子より放出される放出電流 $I_e$ を測定するための電流計

定するための電流計  
 103 変調走査回路  
 105 真空容器  
 106 排気ポンプ  
 131 基板  
 132 热発生部  
 133 支持板  
 134 流路  
 135 第1ノズル  
 10 136 第2ノズル  
 137 インク流路隔壁  
 138, 139 有機金属液体を含有する液体室  
 141 ガラス製第1ノズル  
 142 ガラス製第2ノズル  
 143 円筒型ビエゾ素子  
 145, 146 有機金属液体を含有する液体供給チューブ  
 147 電気信号入力端子  
 1310, 1311 有機金属液体を含有する液体の供給口  
 1312 天井板

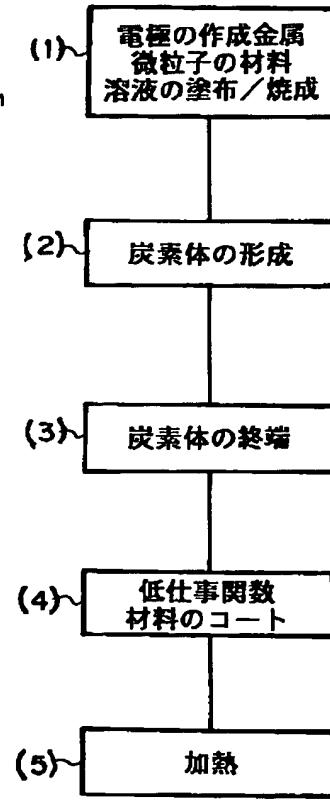
【図1】



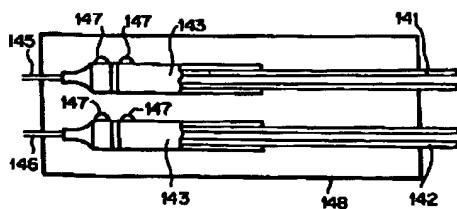
【図2】



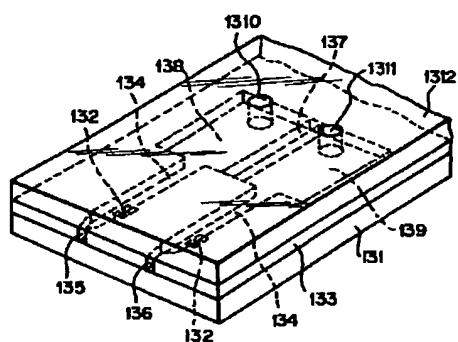
【図3】



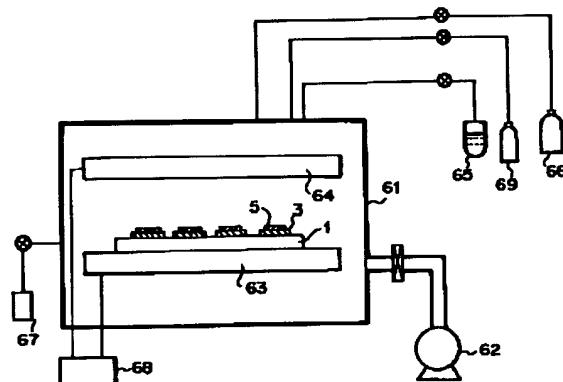
【図5】



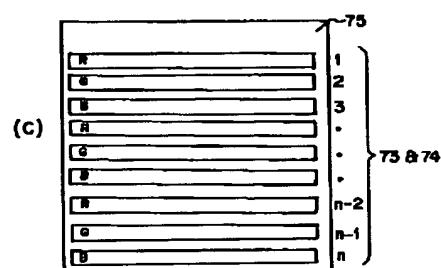
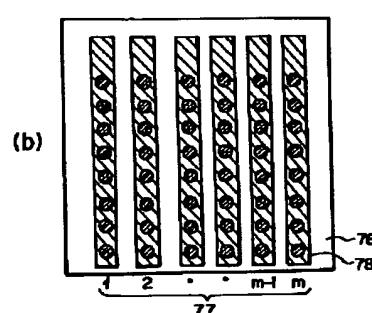
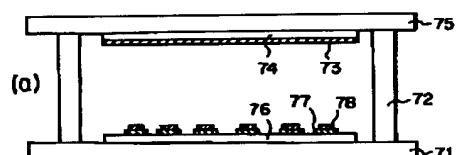
【図4】



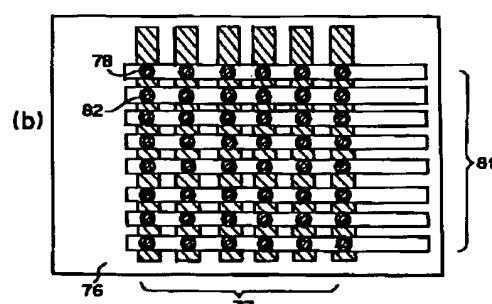
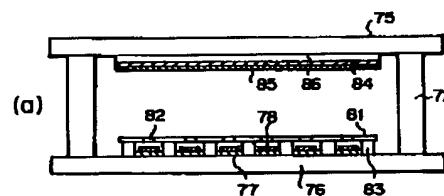
【図6】



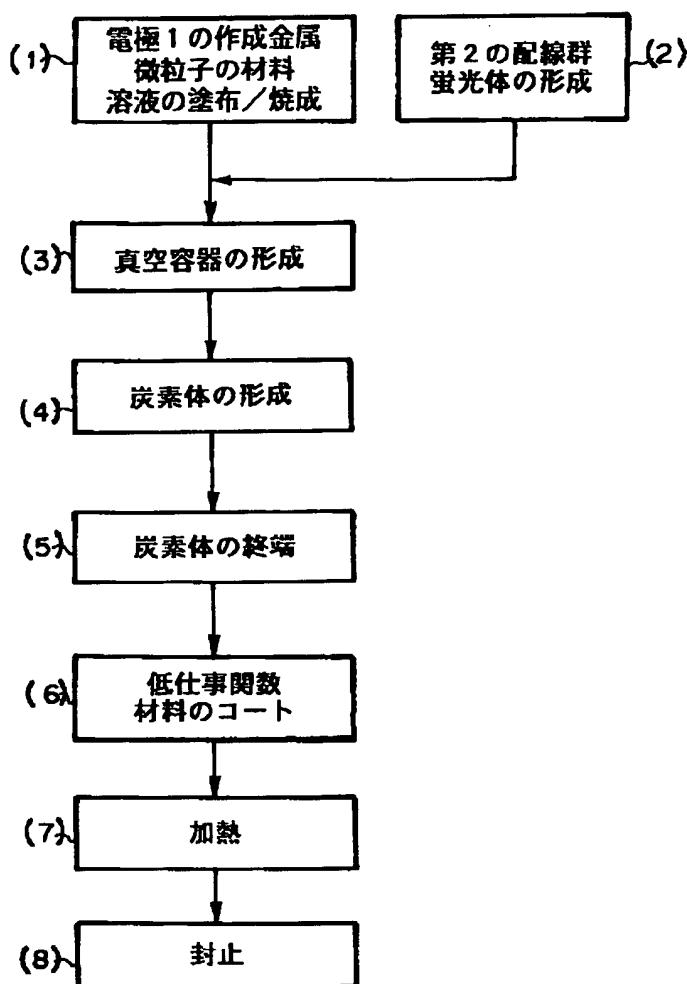
【図7】



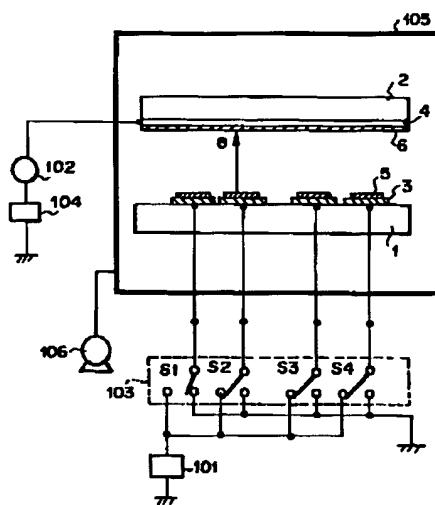
【図8】



【図9】



【図10】



【図12】

